

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/083022 A1

- (51) 国際特許分類: C11C 3/10, C12P 7/64
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03135
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 不二製油株式会社 (FUJI OIL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒542-0086 大阪府 大阪市 中央区西心斎橋2丁目1番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 岡田 忠幸 (OKADA, Tadayuki) [JP/JP]; 〒598-8540 大阪府 泉佐野市 住吉町1番地 不二製油株式会社阪南事業所内 Osaka (JP). 山口 浩太郎 (YAMAGUCHI, Kotaro) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台4丁目3番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FAT PRODUCING METHOD

(54) 発明の名称: 油脂の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a fat by distillation and purification while preventing isomerization. The distillation and purification is conducted under an acidic condition to prevent isomerization.

(57) 要約: 油脂を蒸留精製する際に、異性化を可及的抑制する方法を提供することを目的とする。油脂を蒸留精製するに際して酸性条件下で行なうことにより、油脂の異性化を抑制する。

WO 03/083022 A1

明 細 書

油脂の製造方法

5 技術分野

本発明は油脂の製造方法に関する。

背景技術

10 エステル交換は油脂の改質法として有効な手段の 1 つである。エステル交換は従来より化学的な手法、即ちアルカリ金属アルコラート、アルカリ金属、アルカリ金属水酸化物等の物質を触媒として使用するランダムにエステル交換する金属触媒法とリパーゼを使用して位置特
15 異性又はランダムにエステル交換する、酵素的エステル交換法の二種に大別される。

金属触媒法、及び酵素的エステル交換法では、当該エステル交換反応終了時、未反応の脂肪酸エステルが残存したり、反応副生成物であるジ
20 グリセリドやモノグリセリドあるいは遊離脂肪酸が生成される。これら、脂肪酸エステル、ジグリセリド、モノグリセリド、遊離脂肪酸の存在は、エステル交換油脂の品質に時として悪影響を及ぼすことが知られている。例えば、ト
25 リグリセリドと脂肪酸エステルとをリパーゼ

を用いた酵素的エステル交換することで得られるカカオ脂を代表とする高付加価値の対称型トリグリセリドを製造する方法においては、上記の不要成分は、高付加価値の対称型トリグリセリドの品質に対して大きく影響を及ぼす為、可及的除去が必要である。

通常、トリグリセリドの主要成分である 1,3-飽和-2-不飽和トリグリセリド（以下、SUSと記載することがある）の製造は、トリグリセリド（TG）と脂肪酸またはその 1 価アルコールエステルとを酵素によるエステル交換反応を行ない、反応後 SUS トリグリセリドと脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル（FA）が生成されるため、蒸留精製によって脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル（FA）を留去している。蒸留精製後、SUS 成分を高めるために SUS トリグリセリドを分別処理により濃縮している。

20 発明の開示

そこで、本発明者らはかかる問題に鑑み、油脂を蒸留精製する際に、異性化を可及的抑制する方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意検討した結果、エステル交換終了後の反応油脂を蒸留精製する際に有

機酸を添加して酸性条件下で蒸留精製すると SUS 成分の異性化が抑制されることを見い出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、トリグリセリド (TG) 及び脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) を含む混合物 (MX) から脂肪酸またはその 1 価アルコールエステルの一部または全部を蒸留精製して除去するにあたり、有機酸を添加して行なうことを特徴とする油脂の製造方法を骨子とする。本発明は次の態様を含む。

(1) 混合物 (MX) が選択的エステル交換反応物である上記の方法。

(2) 混合物 (MX) 中のトリグリセリド (TG) と脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) 合計が 95% 以上である上記の方法。

(3) 有機酸添加を有機酸水溶液と混合物 (MX) の接触処理により行なう上記の方法。

(4) 混合物 (MX) からの脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) の一部のみを除去後新たな脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) を加えて再度選択的エステル交換反応に供する上記の方法。

(5) 混合物 (MX) からの脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) の一部のみを除去を混合物 (MX) からの脂肪酸またはその 1 価

アルコールエステル（FA）の全部の除去に比べて 15℃以上低温で実施する上記の方法。

（6）新たな脂肪酸またはその 1 価アルコール
エステル（FA）が混合物（MX）から分離した
5 脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル
（FA）の水素添加物である上記の方法。

発明を実施するための最良の形態

上記有機酸としては、クエン酸、アスコルビ
10 ン酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸等が例
示される。有機酸の当該混合物（MX）への添
加方法は、水あるいは低級アルコールを含む水
溶液に溶解ないしは分散させた状態で添加、ま
たは、粉末状態で添加することができる。これ
15 らの有機酸は添加、混合することで油脂中に溶
解されることが好ましい。

ただ、有機酸の当該混合物（MX）への溶解
度は低く、溶けにくいため有機酸が結晶状態で
当該混合物（MX）に残存することがあり、こ
20 のまま蒸留精製すると、脂肪酸またはその 1 価
アルコールエステルが留去される際、有機酸も
留去され、留去された有機酸が蒸留装置の配管
を詰まらせることがある為、結晶状態で油脂に
残存する有機酸は濾過等で除くことが好まし
25 い。

有機酸の添加量は特に限定するものではないが、好ましくは当該混合物（MX）に対し、0.1～2重量%添加が適当である。添加量が少なすぎると、異性化抑制効果を得難く、過剰に添加しても有機酸の当該混合物（MX）に溶解する量は変わらないため、異性化抑制効果が增加することはない。それよりも上述した当該混合物（MX）に溶解しないで結晶状態での残存する有機酸を除去する手間を要してしまうことから、上記範囲内で添加することが好ましい。

本発明において、混合物（MX）は、トリグリセリド（TG）と脂肪酸またはその1価アルコールエステル（FA）のエステル交換反応油脂が代表的に挙げられる。このエステル交換反応は、好ましくはリパーゼ等のエステル活性を有する酵素の存在下で、より好ましくは固定化もしくは菌体内1,3位選択性的リパーゼの存在下で行なう。固定化に用いられる1,3位選択性リパーゼとしては、リゾプス（*Rhizopus*）属、アスペルギルス（*Aspergillus*）属、ムコール（*Mucor*）属等の微生物由来のリパーゼ、膵臓リパーゼ等がある。

また、混合物（MX）は選択的エステル交換反応油脂に限定されるものではなく、蒸留精製される油脂一般をも広く対象とするものである

が、本発明においての異性化抑制方法は、ハードバターの原料油脂と成り得る SUS 成分を主要なトリグリセリド成分とするエステル交換反応油に対して、異性化の抑制効果が大きく現れる。

本発明においては、ハードバターの原料油脂と成り得る SUS 成分を主要なトリグリセリド成分とするエステル交換反応油の場合、不要成分（モノグリセリド、ジグリセリド等）が多くなると、ハードバターとしての機能が低下することから、混合物（MX）中のトリグリセリド（TG）と脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル（FA）合計が 95%以上、好ましくは 98%以上であるのがよい。

本発明において、特にステアリン酸エチルとオレイン酸に富んだ油脂とをエステル交換して SUS 成分含量の高い油脂を製造する場合、先ず第一段としてステアリン酸エチルとオレイン酸に富んだ油脂とをエステル交換し、反応が終了した段階で反応済みのオレイン酸を結合する 1 価アルコールエステルを蒸留により留去し、次いで第二段として新しいステアリン酸エチルと先のエステル交換反応油脂とを再度エステル交換反応させて、第一段の反応油脂よりも SUS 成分含量の高いエステル交換反応

油脂を得、かかる反応油脂から反応済みのオレイン酸を結合する 1 価アルコールエステルやモノグリセリドあるいは遊離脂肪酸を留去して、SUS 成分含量の高いエステル交換反応油脂を製造する方法を採用するのが有利である。以上の方法において、第二段に使用する新しいステアリン酸エチルの代わりに、第一段蒸留時に留去された反応済みのオレイン酸を結合する 1 価アルコールエステルを水素添加したものが有効に利用できる。

以上の方法において、第一段目の蒸留精製時に留去する反応済みのオレイン酸を結合する 1 価アルコールエステルは、留去分を一部に留めることにより低い蒸留温度で済むことから熱履歴が少なく異性化反応を軽減できる。この場合、一段目の蒸留温度は二段目の蒸留温度に比べ、15℃以上低温で実施するのが好ましい。

このような方法を採用する場合、第一段の反応終了後に反応済みのオレイン酸を結合する 1 価アルコールエステルを蒸留精製によって留去する第一段目の蒸留温度は、減圧条件下（通常 5 トル以下）において約 160℃～200℃であり、次いで第二段の反応終了後に反応済みのオレイン酸を結合する 1 価アルコールエステルやモノグリセリドあるいは遊離脂肪酸を蒸留

精製によって留去する第二段目の蒸留温度は、減圧条件下（通常 5 トル以下）において約 215 ~ 240℃で実施するのであるが、一段目及び二段目蒸留精製時に有機酸を添加し油脂中に混合溶解しておく。この場合、溶解しない酸は、蒸留精製前に濾過等により除去しておくのが好ましい。有機酸が残っていると、蒸留精製に配管が詰まって支障を来す場合があるので除いておくことが好ましい。

10

実施例

以下、実施例により本発明の実施態様を説明するが、これは例示であって本発明の精神がこれらに制限されるものではない。なお、例中、部及び％は何れも重量基準を意味する。

15

実施例 1

市販ステアリン酸エチル（C18 純度 97.8％）80 部と、ハイオレックひまわり油 20 部を混合し、1,3 特異性を持ちリパーゼを担持したケイソウ土を充填したカラムにてエステル交換反応させた。得られた反応後の混合組成物に終濃度 0.2％となるようにイオン交換水に溶かしたクエン酸水溶液を加え、80℃で 30 分間攪拌した。次いで、110℃で 30 分脱水を行ない、析出したクエン酸を濾過にて除いたものを蒸留精

20

25

製（2Torr、180℃ 60分）により脂肪酸またはその1価アルコールエステルの一部を除去し、油脂グリセリドを濃縮した。この濃縮された油脂グリセリドに上記の蒸留精製で留去された脂肪酸またはその1価アルコールエステル混合組成物を不飽和脂肪酸エステル及び不飽和脂肪酸が飽和脂肪酸エステル及び飽和脂肪酸になるまで極度硬化し、トリグリセリド／エステル比を20／80になるように加えた。それから水分含量を70ppmに再調整し、再度カラム内で酵素によるエステル交換反応を行った。得られた再反応後の混合組成物に再度クエン酸水溶液を添加処理し蒸留精製（2Torr、230℃ 90分）により脂肪酸エステル及び脂肪酸の全てを除去し、エステル交換油脂グリセリドを得た。その油脂グリセリドの組成をHPLC、TLCにて分析した。また、エステル交換油脂47部とPOPパーツ油脂（「ユニレートP-110N」不二製油（株）製）53部を混合融解し、Jensen C. C.法（BS 684：Section 1.13 Determination of cooling curve）に基づいて冷却曲線を測定した。その分析結果を表1に示す。

実施例 2

実施例 1において、反応後の混合組成物に終濃度 0.2% となるようにイオン交換水に溶かし

たアスコルビン酸水溶液を加え、80℃で30分間攪拌した。次いで、110℃で30分脱水を行ない、析出したアスコルビン酸をろ過にて除いたものを蒸留精製した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

比較例 1

実施例 1 においてクエン酸による処理を行わずに蒸留精製した以外は、実施例 1 と同様に行った。結果を実施例 1、2 と共に表 1 に示す。

表 1

	SOS	SSO	SSS	Jensen CC	
				T max	T min
実施例 1	66.3	0.55	1.5	29.6	25.2
実施例 2	66.1	0.58	1.6	29.6	25.1
比較例 1	65.4	0.86	2.0	29.1	24.6

また、実施例 1、2、及び比較例 1 で得られた混合油脂（エステル交換反応油脂 45 部と POP パーツ油脂（「ユニレート P-110N」不二製油（株）製）55 部）12 部、カカオマス 40 部、粉糖 48 部、レシチン 0.5 部、の配合でチョコレートを作成しテンパリング特性（剥離性、ブルーム耐性）を確認したところ、比較例 1 の品質は良好であったが、実施例 1、2 は比較例

1 に比べ品質は極めて良好であった。

11

以上の結果、エステル交換終了後の反応油脂を蒸留精製する際に、反応油脂中に有機酸を添加して蒸留精製すると、SUS成分が異性化を起こし難く、品質良好なエステル交換反応油脂を得る事ができる。

産業上の利用可能性

本発明により、従来より油脂を蒸留精製する際に起こりがちな SUS 成分の異性化を抑制し得る方法を提供することができるようになった。

15

20

請求の範囲

1. トリグリセリド (TG) 及び脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) を含む混合物 (MX) から脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) の一部または全部を蒸留精製して除去して油脂を製造する方法であって、当該除去が有機酸を添加して行なうことを特徴とする油脂の製造方法。
2. 混合物 (MX) が選択的エステル交換反応物である請求項 1 記載の方法。
3. 混合物 (MX) 中のトリグリセリド (TG) と脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) 合計が 95%以上である請求項 1 または 2 記載の方法。
4. 有機酸添加を有機酸水溶液と混合物 (MX) の接触処理により行なう請求項 1 または 2 記載の方法。
5. 混合物 (MX) からの脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) の一部のみを除去後新たな脂肪酸またはその 1 価アルコールエステル (FA) を加えて再度選択的エステル交換反応に供する請求項 2 記載の方法。

6 . 混合物 (MX) からの脂肪酸またはその 1
価アルコールエステル (FA) の一部のみの
除去を混合物 (MX) からの脂肪酸または
はその 1 価アルコールエステル (FA) の
5 全部の除去に比べて 15℃ 以上低温で実施
する請求項 5 記載の方法。

7 . 新たな脂肪酸またはその 1 価アルコール
エステル (FA) が混合物 (MX) から分離
した脂肪酸またはその 1 価アルコールエ
10 ステル (FA) の水素添加物である請求項 5
記載の方法。

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C11C3/10, C12P7/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C11C3/10, C12P7/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2002-105484 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims	1-7
X	JP 4-261497 A (Kao Corp.), 17 September, 1992 (17.09.92), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-7
X	LAW KIA SANG, A review on the use of citric acid in the processing of oils and fats, OLEAGINEUX, 1984, Vol.39, No.2, pages 89 to 98	1-7
X	Н.М.ЛЯВРИНОВИЧ, ДЕЗОДОРАЦИЯ ПИЩЕВОГО МАСЛА, Maslo-Zhir Prom-st, 1984, No.10, page 33	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2002 (12.06.02)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C11C3/10, C12P7/64

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C11C3/10, C12P7/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2002-105484 A(不二製油株式会社) 2002. 04. 10, 特許請求の範囲	1-7
X	JP 4-261497 A(花王株式会社) 1992. 09. 17, 特許請求の範囲, 【0008】段落(ファミリーなし)	1-7
X	LAW KIA SANG, A review on the use of citric acid in the processing of oils and fats, OLEAGINEUX, 1984, Vol. 39, No. 2, p. 89-98	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
12. 06. 02

国際調査報告の発送日
25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
近藤 政 克

4 V 9 7 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Н.М. ЛАВРИНОВИЧ, ДЕЗОДОРАЦИЯ ПИЩЕ ВОГО МАСЛА, Maslo-Zhir Prom-st, 1984, No. 10, p. 33	1 - 7